

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-051429

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/42

H01L 21/027

(21)Application number : 11-223002

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 05.08.1999

(72)Inventor : SHIROTA MASAMI

KASHIHARA EIJI

KITAZAWA KOZO

NAGOSHI EIJI

## (54) REMOVER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a remover composition excellent in resist removing ability and anticorrosive effect on various members such as metallic wiring and a metallic thin film on a semiconductor device and LCD by using an acid and/or its salt, water and a chelating agent containing a nitrogen atom in its molecule and providing a pH below a specified value.

SOLUTION: The remover composition for a resist contains an acid and/or its salt, water and a chelating agent containing a nitrogen atom in its molecule and has <pH 8. The acid may be an inorganic acid such as an oxo acid, a hydracid or peroxy acid or an organic acid such as a carboxylic acid, a thiocarboxylic acid, mercaptan, a sulfuric ester, a phosphoric ester or a boric ester. The inorganic acid is, e.g. boric acid, iodic acid, nitric acid, phosphoric acid, diphosphoric acid, tripolyphosphoric acid, sulfuric acid or peroxonitric acid. A carboxylic acid is preferably used as the organic acid from the viewpoint of resist removing ability and the prevention of corrosion of a metallic material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) An acid and/or its salt, (b) water, and a remover constituent for resists whose pH a chelating agent which contains a nitrogen atom in the (c) molecule is contained, and is less than eight.

[Claim 2] (c) A remover constituent for resists according to claim 1 whose chelating agent which contains a nitrogen atom in a molecule is one or more sorts chosen from a group to which it becomes an amine and its derivative, and an amino polycarboxylic acid list from amino acid.

[Claim 3] Furthermore, (formula-I):  $R1 [(X) (AO) k R2] m (I)$

the inside of a formula, and R1 -- a hydrogen atom or a hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and X -O- - COO-, -NH- or a -N((AO) n H)-radical, and k and n -- 1-20A -- a carbon number 2 or an alkylene group of 3, and R2 A hydrogen atom or a hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and m show 1-8. A remover constituent for resists containing one or more sorts of organic solvents (d) chosen from a group which consists of an alkylene oxide compound expressed, alcohols, ether, carbonyls, ester, phenols, a nitrogen-containing compound, and a sulphur-containing compound according to claim 1 or 2.

[Claim 4] (a) claims 1-3 an acid and/or its salt of whose are an organic acid and/or its salt -- either -- a remover constituent for resists of a publication.

[Claim 5] a claim -- a resist exfoliation method which uses a remover constituent for resists of a publication one to 4 either.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the exfoliation liquid constituent for removing in more detail the resist used in the lithography technology in the technical field of a semiconductor device or LCD about the remover constituent for resists (henceforth a remover constituent).

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of a semiconductor device, LCD, etc., the conductive film and insulating film formation-back is formed by PVD (physical vapor growth), CVD (chemical vapor growth), etc., a predetermined resist pattern is formed on a thin film with lithography, and by making this into etching resist, after etching the thin film of the lower layer section selectively and removing it, the process which removes a resist thoroughly is taken. Many amine system compounds are used for this process as a remover.

[0003] However, in the remover which blended the amine system remover, when the content of an amine system compound or water increased, pH of a remover became high, corrosion becomes easy to take place to a metal wiring metallurgy group thin film called the aluminum tungsten on a substrate, and there was a defect that a surface of metal discolored or dissolved.

[0004] Although the exfoliation liquid constituent (JP,7-219240,A) which added the carboxyl group content organic compound to the amine system compound, the exfoliation liquid constituent (JP,4-361265,A) which uses an organic acid and benzyl alcohol, and 75 - 99% of the weight of water as an indispensable component are proposed as a remover which solves these defects, all have the inadequate corrosion prevention effect.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the remover constituent and the resist exfoliation method of having excelled in resist detachability and having excelled in the corrosion prevention effect over various members, such as a semiconductor device and a metal wiring metallurgy group thin film on LCD.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention contains the (a) acid and/or its salt, (b) water, and a chelating agent that contains a nitrogen atom in the (c) molecule, and relates to a remover constituent for resists whose pH is less than eight, and a resist exfoliation method using it.

[0007]

[Embodiment of the Invention] As an acid used by this invention, organic acids, such as inorganic-acid; carboxylic acids, such as oxo acid, hydro acid, and peroxy, a thiocarboxylic acid, a peroxy acid, a mercaptan, a sulfonic acid, phosphatidic acid, a dithiocarboxylic acid, a sulfinic acid, a sulfenic acid, phosphonic acid, phosphinic acid, a carbonate, a sulfate, phosphoric ester, and the ester of boric acid, are mentioned.

[0008] As an example of an inorganic acid, peroxy, such as hydro acid; peroxonitric acid, such as oxo

acid; hydrobromic acids, such as a boric acid, the iodic acid, a nitric acid, a phosphoric acid, diphosphoric acid, the Tripoli phosphoric acid, a sulfuric acid, hypobromous acid, a hypochlorous acid, a chlorous acid, perchloric acid, a nitrous acid, hypophosphorous acid, phosphorous acid, and a sulfurous acid, a hydrochloric acid, a hydrofluoric acid, a hydroiodic acid, and a hydrogen-sulfide acid, peroxophosphoric acid, pel oxo-diphosphoric acid, persulfuric acid, and a peroxydisulfuric acid, etc. is mentioned.

[0009] Moreover, in an organic acid; the viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material to a carboxylic acid is desirable. As a carboxylic acid, straight chain saturation monocarboxylic acid, straight chain partial saturation monocarboxylic acid, branched chain saturation monocarboxylic acid, branched chain partial saturation monocarboxylic acid, a saturation multiple-valued carboxylic acid, a partial saturation multiple-valued carboxylic acid, hydroxycarboxylic acid, an alkoxy carboxylic acid, the carboxylic acid that has a ring, the carboxylic acid which has alicycle are mentioned.

[0010] As a carboxylic acid, it is a formula (II). :  $B-(R_3)_p-(COOH)_q)_r$  (II)

(R<sub>3</sub> is the saturation or the unsaturated hydrocarbon radical which consists of the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-40, and a branched-chain or annular frame among a formula.) R<sub>3</sub> The hydrocarbon group may have 1-5 oxygen atoms or a sulfur atom. R<sub>3</sub> The hydrogen atom combined with the carbon atom may be replaced by -OH radical or -sulfhydryl group. one or more q -COOH radicals may be combined with the same carbon atom of R<sub>3</sub>, in p, 0 or 1, and q do not exist, and, in the integer of 1-40, and r, the integer of 1-3 and B do not exist, or a -O-radical, a -CO-radical, or a -S-radical is shown. The carboxylic acid expressed is desirable.

[0011] In a formula (II), from a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material R<sub>3</sub> A hydrogen atom, the saturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-18, the branched-chain saturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-18, The saturation which has the ring of the saturation which has the unsaturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 2-18, the branched-chain unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-18, and the alicycle of carbon numbers 3-18 or an unsaturated hydrocarbon radical, and carbon numbers 6-18, or an unsaturated hydrocarbon radical is desirable. Furthermore, R<sub>3</sub> The saturation which has the ring of the saturation which has the saturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, the branched-chain saturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-12, the unsaturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 2-12, the branched-chain unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-12, and the alicycle of carbon numbers 3-12 or an unsaturated hydrocarbon radical, and carbon numbers 6-12, or an unsaturated hydrocarbon radical is more desirable. Especially, it is R<sub>3</sub>. The saturation which has the ring of the saturation which has the saturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, the branched-chain saturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-6, the unsaturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 2-6, the branched-chain unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-6, and the alicycle of carbon numbers 3-6 or an unsaturated hydrocarbon radical, and carbon numbers 6-8, or an unsaturated hydrocarbon radical is the most desirable. Moreover, R<sub>3</sub> When it has an oxygen atom or a sulfur atom in a hydrocarbon group, 1-2 pieces are more desirable respectively.

[0012] Moreover, in a formula (II), from a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material, the integer of q of 1-18 is desirable, its integer of 1-12 is more desirable, its integer of 1-6 is still more desirable, and especially its integer of 1-2 is desirable.

[0013] As an example of a desirable carboxylic acid, the carbon number of formic acid, an acetic acid, a propionic acid, etc. The straight chain saturation monocarboxylic acid; acrylic acid of 1-18, A crotonic acid, a vinyl acetic acid, 4-pentene acid, 6-heptene acid, 2-octenat, Straight chain partial saturation monocarboxylic acid, such as undecylenic acid and oleic acid; An isobutyric acid, An iso BARERIN acid, pivalate, 2-methyl butanoic acid, 2-methyl BARERIN acid, 2 and 2-dimethyl butanoic acid, 2-butanoic acid, tert-butyl butanoic acid, 2 and 2-dimethyl pentanoic acid, 2-ethyl pentanoic acid, 2-methyl hexanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, 2, 4-dimethyl hexanoic acid, 2-methylheptane acid, A 2-

propyl pentanoic acid, 3, 5, and 5-trimethyl hexanoic acid, 2-methyl octanoic-acid, 2-ethyl oenanthic acid, 2-ethyl -2, 3, and 3-trimethyl butanoic acid, Branched chain saturation monocarboxylic acid, such as 2, 2, 4, and 4-tetramethyl pentanoic acid, 2, and 2-diisopropyl propionic acid; A methacrylic acid, A tiglic acid, 3, and 3-dimethyl acrylic-acid, 2, and 2-dimethyl-4-pentene acid, Branched chain partial saturation monocarboxylic acid, such as a 2-ethyl-2-hexene acid and a SHITORONERIRU acid; Oxalic acid, A malonic acid, a methylmalonic acid, an ethyl malonic acid, a dimethyl malonic acid, a succinic acid, Methyl succinic-acid, 2, and 2-dimethyl succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, 3-methyl adipic acid, a sebacic acid, a hexadecane dione acid, 1 and 2, 3-propane tricarboxylic acid, Saturation multiple-valued carboxylic acids, such as 1, 2, 3, 4-butane tetracarboxylic acid, polyacrylic acid, and a polymer lane acid; A maleic acid, Partial saturation multiple-valued carboxylic acids, such as a fumaric acid, a citraconic acid, mesaconic acid, cis-aconitic acid, and trans-aconitic acid; A lactic acid, Hydroxycarboxylic acid, such as a gluconic acid, a tartaric acid, a malic acid, and a citric acid; A methoxy acetic acid, Alkoxy carboxylic acids, such as an ethoxy acetic acid; A benzoic acid, a terephthalic acid, The carboxylic acid which has rings, such as trimellitic acid and a naphthoic acid; the carboxylic acid which has alicycle, such as cyclohexane carboxylic acid, a cyclohexane propionic acid, cyclohexane butanoic acid, and a cyclopentane carboxylic acid, is mentioned.

[0014] In these, alkoxy carboxylic acids, such as hydroxycarboxylic acid; methoxy acetic acids, such as saturation multiple-valued carboxylic-acid; lactic acids, such as straight chain saturation monocarboxylic acid; oxalic acid of 1-6, a malonic acid, and a succinic acid, a gluconic acid, a tartaric acid, a malic acid, and a citric acid, and an ethoxy acetic acid, have the more desirable carbon number of formic acid, an acetic acid, a propionic acid, etc. Especially, formic acid, an acetic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a lactic acid, a gluconic acid, a tartaric acid, a malic acid, and a citric acid are desirable.

[0015] Although especially the molecular weight of said carboxylic acid is not limited, from a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material, 46-400 are desirable and it is 46-200 more preferably.

[0016] As a salt of this acid, a salt with an acid, a basic organic compound, or a basic inorganic compound etc. is mentioned. As a basic organic compound, primary amine, the second class amine, the third class amine, an imine, alkanolamine, an amide, a basic heterocyclic compound, hydroxylation quaternary ammonium, etc. are mentioned. As a basic inorganic compound, ammonia, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are mentioned. In these, the ammonium salt of the viewpoint which avoids mixing of a metal ion to an acid, and the salt of an acid and a basic organic compound are desirable. The salt of an acid is independent, or two or more sorts may be mixed and used for it.

[0017] Moreover, said acid and/or its salt are independent, or two or more sorts may be mixed and used for them.

[0018] From a viewpoint which acquires the outstanding resist detachability, 0.01 - 90 % of the weight is desirable, from a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material, the content in this (a) acid and/or the remover constituent of the salt has 0.05 - 70 more desirable % of the weight, and especially its 0.1 - 50 % of the weight is desirable.

[0019] As for (b) water used in this invention, what reduced ionicity matter, particle, etc., such as ion exchange water, pure water, and ultrapure water, as much as possible in consideration of a remover constituent being used in the manufacture field of a semiconductor device or LCD is desirable.

[0020] (b) The content in the remover constituent of water has 2 - 74 desirable % of the weight from a viewpoint which raises resist detachability. In this invention, the remover constituent which has the corrosion prevention effect over the outstanding resist detachability and the outstanding metallic material can be obtained by adjusting the content of water in this range. Moreover, the content of water is 15 - 50 % of the weight especially preferably ten to 60% of the weight still more preferably five to 70% of the weight more preferably from a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material.

[0021] (c) As for the chelating agent which contains a nitrogen atom in a molecule, molecular weight

points out the compound of 40-3000 including the amino group of the 1-3rd class, and/or quarternary ammonium salt into a molecule. A chelating agent means a sequestering agent which generates a water-soluble metal chelate, and means the multidentate ligand which coordinates with a metal ion and specifically wraps in this metal ion. In addition, an electron donative group is said 2 and what it has 3 or 4 pieces is said for an electron donor with the capacity to coordinate to a metal ion to ligand, and call and ligand 1 molecule as two seats, three seats, and 4 seat ligand, respectively, and more than 2 seat ligand is named generically, and it is called a multidentate ligand. (c) As an example of the chelating agent which contains a nitrogen atom in a molecule, one or more sorts chosen from the group which becomes from amino acid at the amine of a publication and its derivative, and an amino polycarboxylic acid list are mentioned to the "stability constant table" 15-55 page of "a metal chelate (III)" (the Ueno \*\*\*\*, Takeichi Sakaguchi edit, the Nankodo issuance, the Showa 42 1st edition).

[0022] as an amine and its derivative -- formula:  $R_4 R_5 N R_6$  (the inside of a formula, and  $R_4$  --)  $R_5$  And  $R_6$  It is the saturation or the unsaturated hydrocarbon radical which consists of the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-20, and a branched-chain or annular frame.  $R_4$  and  $R_5$  And  $R_6$  a hydrocarbon group -- 1-5 oxygen atoms, a nitrogen atom, or a sulfur atom -- having -- \*\*\*\* --  $R_4$  and  $R_5$  And  $R_6$  the hydrogen atom combined with the carbon atom - OH radical and -NH<sub>2</sub> A radical or -SH<sub>2</sub> It may be replaced by the radical. The compound expressed is mentioned.

[0023] As the example, a butylamine, an octyl amine, a lauryl amine, an oleyl amine, cyclohexylamine, benzylamine, 3-methoxypropylamine, 3-butoxy propylamine, etc. are mentioned.

[0024] As amino polycarboxylic acid, formula:  $R_4 NY_2$ ,  $NY_3$ , and  $R_4 YN-CH_2 CH_2-NYR_5$ ,  $R_4 YN-CH_2 CH_2-NY_2$  and  $Y_2 N-(CH_2) u-NY_2$  (the inside of a formula,  $R_4$ , and  $R_5$  -- the above -- the same -- Y shows -CH<sub>2</sub> COOH or -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> COOH.) u shows the integer of 1-10. The compound expressed is mentioned.

[0025] As the example, it is  $R_4 NY_2$ . Iminodiacetate which is a mold, Hydroxyethyl iminodiacetate;  $NY_3$  Nitritotriacetic acid which is a mold;  $R_4 YN-CH_2 CH_2-NYR_5 N$  and  $N'$ -ethylene JIAMINJI acetic-acid;  $R_4 YN-CH_2 CH_2-NY_2$  which are a mold  $N'$ -hydroxyethyl which is a mold - N, N, and  $N'$ -Tori acetic-acid;  $Y_2 N-(CH_2) u-NY_2$  The ethylene-diamine-tetraacetic acid which is a mold is mentioned. Especially, an N [ to a metallic material / from a viewpoint of corrosion prevention ] and  $N'$ -ethylene JIAMINJI acetic acid, a - hydroxyethyl-N, and  $N'N$ ,  $N'$ -Tori acetic acid, and ethylene-diamine-tetraacetic acid are desirable.

[0026] Amino acid should just have a carboxyl group (COOH) and an amino group (NH<sub>2</sub>) in intramolecular. As the example, a glycine, an alanine, the beta-alanine, Zarko Singh, an aspartic acid, an asparagine, a lysine, a serine, etc. are mentioned, and the glycine from a viewpoint, alanine, and lysine of the corrosion prevention to a metallic material are desirable especially.

[0027] Also in these, the amino polycarboxylic acid from a viewpoint of reconciling resist detachability and the corrosion prevention nature to a metallic material, and amino acid are desirable.

[0028] The content in the remover constituent of the compound which has a nitrogen atom in this (c) molecule has 0.01 - 20 desirable % of the weight, its 0.05 - 10 % of the weight is more desirable, and its 0.1 - 5 % of the weight is still more desirable. From a viewpoint of corrosion prevention over a metallic material, this content has 0.01 desirable % of the weight or more, and it is desirable from a viewpoint of detachability that it is 20 or less % of the weight.

[0029] As a (d) organic solvent used for this invention, it is (Formula I):  $R_1. [(X) (AO) k R_2] m (I)$  the inside of a formula, and  $R_1$  -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and X -O- - COO-, -NH- or a -N((AO) n H)-radical, and k and n -- 1-20A -- a carbon number 2 or the alkylene group of 3, and  $R_2$  A hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and m show 1-8. The alkylene oxide compound expressed, alcohols, ether, carbonyls, ester, phenols, a nitrogen-containing compound, a sulphur-containing compound, etc. are mentioned. (d) the example of an organic solvent -- data editing of a new edition solvent pocketbook (Ohm-Sha, Ltd., June 10, Heisei 6 issuance) -- the compound of a publication is mentioned [ 331-761-page ].

[0030] It sets at a ceremony (I) and is  $R_1$ . A hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 is desirable, and it is  $R_2$ . A hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-

4 is desirable, a hydrogen atom, a carbon number 1, or the hydrocarbon group of 2 is more desirable, as for m, 1-3 are desirable, and 1 or 2 is still more desirable.

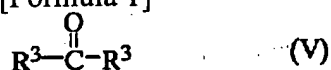
[0031] As an example of an alkylene oxide compound expressed with a formula (I) The methyl ether of ethylene glycol, ethyl ether, the propyl ether, Butyl ether, the hexyl ether, phenyl ether, benzyl ether, Wood ether, diethylether, butyl methyl ether, the ethyl propyl ether, Butyl ethyl ether, the dipropyl ether, dibutyl ether, etc.; The diethylene-glycol alkyl ether corresponding to them, Triethylene glycol alkyl ether etc.; The methyl ether of tetraethylene glycol, Ethyl ether, the propyl ether, butyl ether, the hexyl ether, Phenyl ether, benzyl ether, wood ether, diethylether, etc.; The pentaethylene glycol alkyl ether corresponding to them, Hexa ethylene glycol alkyl ether, propylene glycol alkyl ether, dipropylene glycol alkyl ether, tripropylene glycol alkyl ether, etc. are mentioned.

[0032] As alcohols used by this invention, it is a formula (III). :  $R^3-(OH)_m$  (III) ( $R^3$  and m are the same as the definition of said formula (II) and a formula (I) respectively among a formula.) The compound expressed is mentioned.

[0033] as ether -- formula (IV):  $R^3-O-R^3$  (IV) -- ( $R^3$  is the same as the definition of said formula (II) among a formula.) -- the compound expressed is mentioned.

[0034] As carbonyls, it is a formula (V). : [0035]

[Formula 1]



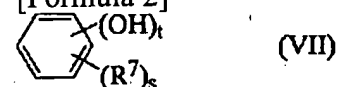
[0036] (--  $R^3$  is the same as the definition of said formula (II) among a formula.) -- the compound expressed is mentioned.

[0037] As ester, it is (Formula VI):  $R^3-COOR^3$ . (VI)

(--  $R^3$  is the same as the definition of said formula (II) among a formula.) -- the compound expressed is mentioned.

[0038] Phenols are formulas (VII). : [0039]

[Formula 2]



[0040] (The hydrogen atom which  $R^7$  is the saturation or the unsaturated hydrocarbon radical which consists of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-9 and a branched-chain or annular frame among a formula, and the hydrocarbon group of  $R^7$  may have 1-5 oxygen atoms, the nitrogen atom, or the sulfur atom, and has been combined with the carbon atom of  $R^7$  is - OH radical, -NH<sub>2</sub> radical, -sulfhydryl group, or -NO<sub>2</sub>. It may be replaced by the radical.) As for 0-5t, s shows 1-3. The compound expressed is pointed out.

[0041] If a nitrogen-containing compound is a compound containing a with a molecular weight of 200 less nitrogen atom, there will be especially no definition. If a sulphur-containing compound is a compound containing a with a molecular weight of 200 or less sulfur atom, there will be especially no definition.

[0042] The diethylene-glycol monobutyl ether and the diethylene-glycol mono-hexyl ether whose organic solvent is an alkylene oxide compound expressed with a formula (I) from a viewpoint of permeability; (d) The propanol which is alcohols, A butanol And a pentanol; The trioxane which is ether and methylal; -- the acrolein which are carbonyls, and methyl-ethyl-ketone; -- the acetoacetic-acid nitril which is ester, and ethyl-formate; -- the dimethylformamide which is the benzylphenol; nitrogen-containing compound which is phenols -- Dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl imidazolidinone; the dimethyl sulfoxide and the sulfolane which are a sulphur-containing compound are desirable. These (d) organic solvents are independent, or two or more sorts may be mixed and used for them.

[0043] Moreover, from a viewpoint of resist detachability reservation and workability, the melting point



of the (d) organic solvent has desirable 60 degrees C or less, its 30 degrees C or less are more desirable, and its 10 degrees C or less are still more desirable.

[0044] (d) From a viewpoint which promotes osmosis of the acid to a resist and/or its salt, or water, and raises resist detachability as the result, what is dissolved in 25-degree C water 0.5% of the weight or more is desirable, what is dissolved 4% of the weight or more is more desirable, and an organic solvent is 7. What is dissolved more than weight % is still more desirable.

[0045] (d) From a viewpoint which acquires the outstanding resist detachability and high penetrating power, the content in the remover constituent of an organic solvent has 0.5 - 90 desirable % of the weight, its 5 - 80 % of the weight is more desirable, and its 10 - 50 % of the weight is still more desirable.

[0046] It is needed that pH of the remover constituent of this invention containing the above three components is less than eight. In this invention, by there being one big feature also in pH of a remover constituent being less than eight, and adjusting pH less than to eight, resist detachability is enough, and moreover the corrosion to a metallic material can be controlled, consequently the outstanding effect that it can contribute to the productivity drive and upgrading of a semiconductor device is discovered. Therefore, corrosion prevention nature [ as opposed to the - (c) component (aforementioned / a /) or the resist detachability the pH excelled / detachability / or more in eight even if it contained the (d) component further, and a metallic material in a remover constituent ] is not obtained. this pH -- desirable -- less than eight -- more -- desirable -- 0.1-7 -- further -- desirable -- 0.3-5 -- it is 0.5-3 especially preferably.

[0047] Moreover, surfactants, such as a nonionic surface active agent and an anionic surface active agent, can be suitably blended as an arbitration component.

[0048] Without losing those members for the resist which adhered on members, such as inorganic members, such as a semiconductor device and LCD, since the remover constituent of this invention is what may exfoliate easily, a resist can be used for it suitable for exfoliation of a resist [ in / for a semiconductor device, LCD, etc. / a manufacturing process ] etc.

[0049] As the exfoliation method of the resist which removes the resist on a substrate using the remover constituent of this invention For example, summarize every one sheet or two or more sheets, and the wafer which should be processed is set to a fixture. It is immersed into the remover constituent of this invention, and the method of carrying out exfoliation processing, while rocking a fixture or giving mechanical power, such as an ultrasonic wave and a jet, to exfoliation liquid, and the method of injecting or carrying out a spray and carrying out exfoliation processing of the remover constituent of this invention on the wafer which should be processed, are mentioned suitably. From a viewpoint of workability, the temperature of the exfoliation constituent in that case has 10 degrees C - desirable 100 degrees C, and it is more desirable that it is 15-70 degrees C. In addition, as for the remover constituent which remains on a wafer, it is desirable after these exfoliation process to carry out a rinse with solvents, such as water or isopropyl alcohol, etc., and to be removed.

[0050]

[Example] The alloy film of aluminum-silica-copper [98.5:1.0:0.5 (weight ratio)] with a thickness of about 0.5 micrometers was formed on the silicon wafer by examples 1-20 and the example 1 of a comparison - the 6 sputtering method, subsequently to these metal membrane top, the spinner was used and the positive type photoresist for naphthoquinonediazide system i lines was applied. Next, the photoresist film which prebakes this wafer for 90 seconds at 110 degrees C, and has 1.5-micrometer thickness was formed using the hot plate.

[0051] This photoresist film was exposed through the photo mask of a cutback projection aligner. Then, fixed time amount paddle development was performed using the developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide aqueous solution). After rinsing the photoresist film after development for 30 seconds with pure water, it dried under the nitrogen air current. Next, for 140 degrees C and 20 minutes, post baking processing is performed, dry etching of the metal layer of the dehiscence regio oralis is carried out for this resist pattern to a mask by chlorine-based gas, metal wiring was made to form and deterioration hardening of the resist which remains simultaneously was carried out.

Subsequently, dry ashing removed about 70 percent of the resist which remains, and the resist to which deterioration hardening progressed was created. This silicon wafer was used for the friction test.

[0052] The remover constituent obtained in the examples 1-20 and the examples 1-6 of a comparison which have the presentation shown in tables 1-3 was warmed at 60 degrees C, respectively, after said silicon wafer was immersed in it for 20 minutes, it took out picking, and after being isopropyl alcohol and rinsing, it rinsed again with pure water. It expanded by about 10,000 times with the scanning electron microscope after desiccation, 100 places were observed for the formed 2micrometerx2micrometer resist pattern, and the rate of exfoliation and the corrosion rate estimated the corroded condition of the detachability of the resist, and alloy wiring of aluminum-silica-copper, respectively. The result is shown in tables 1-3. In addition, the rate of exfoliation and the corrosion rate were searched for by the following formulas.

The rate of exfoliation = (the number of a resist pattern / 100 in which the resist carried out exfoliation 99% or more (area)) x100 corrosion rate = (number of the resist pattern with which a stain or pitting was accepted) / 100x100 [0053] Moreover, it is shown among a table 1-3 that an organic solvent can mix soluble "infinity" to water with water freely, and, as for the physical properties of the organic solvent used in the examples 9 and 10, the physical properties of two kinds of partially aromatic solvents are shown.

[0054]

[A table 1]

			実施例番号									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
剝離剤組成物の組成 (重量%)	(a) 酸	酢酸	30			30						10
		乳酸						3				
		酒石酸		10			10					
		安息香酸							0.5			1
		リン酸			25					60		
											10	
	(b) 水		67	89	74	30	65	40	50	35	30	3
	(c) キレート剤	3-メルカプトアミン						3				
		ヒドロキシカルボン酸	3			3						
		EDTA		1			1					
		N-エチレンジアミン-N,N'-ビス(2-ピリドン)							1			1
		エチレンジアミン-N,N'-ビス(2-ピリドン)								0.5		
		グリシン			1							
		アミン									1	
	(d) 有機溶剤	メタノール				37						30
		N-メチル-2-ピリドン					24					
		メタノール						48.5				
		エチレンジアミン-N,N'-ビス(2-ピリドン)						54		4.5	30	55
		エチレンジアミン-N,N'-ビス(2-ピリドン)									29	
(d) の物性	融点		—	—	—	< 0	< 0	< 0	18	< 0	< 0	< 0
	水への溶解性 (重量%)		—	—	—	∞	∞	∞	∞	∞	10	∞
剝離剤組成物のpH			1.9	1.5	0.7	2.0	1.6	3.5	3.5	0.3	3.2	2.2
評価	剝離率 (%)		95	95	90	100	100	87	85	100	92	87
	腐食率 (%)		2	10	4	0	7	0	0	3	0	0

[0055]

[A table 2]

			実施例番号									
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
剝離剤組成物の組成(重量%)	(a) 酸又はその塩	シュウ酸			3	3	3	3	3	3		
		酒石酸									60	60
		シュウ酸アモニウム	1									
		アミノリジンホスホン酸		1								
	(b) 水		50	50	40	40	40	40	40	40	35	35
	(c) キレート剤	ヒドロキシエチルミノ酢酸			0.5							
		ミノ酢酸				1						
		N-ヒドロキシエチル-N,N,N'-トリ酢酸					1				1	
		エチレンジアミントリ酢酸						0.3				
		グリシン							1			
		アロニン								3		1
	(d) 有機溶剤	N-メチル-2-ピロリドン	49									
		ジメチルスルホキシド		49								
		メチレンジアミンモノアセテート			56.5	56	56	56.7	56	54	4	4
(d) の物性	融点	< 0	18	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	
	水への溶解性(重量%)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
剝離剤組成物のpH			6.5	1.9	1.4	1.7	1.5	1.4	2.0	2.2	0.5	0.8
評価	剝離率(%)		85	93	100	100	100	100	100	95	100	100
	腐食率(%)		0	0	4	0	0	0	0	0	0	0

[0056]

[A table 3]

			比較例番号					
			1	2	3	4	5	6
剝離剤組成物の組成 (重量%)	(a) 酸	70% 酸				3		3
		酢酸	10		0.5			
		乳酸		1.5			2	
	(b) 水		90	80	94.5	5		
	(c) 希釈剤	モノエタノールアミン					98	70
		エチレンジアミン				89		
	(d) 有機溶剤	ジメチルホルムアミド						27
		エチレングリコールモノブチルエーテル		18.5				
		ベンジルアルコール			5			
	その他	ベンゾトリアゾール				1		
		ピロリジン				2		
	剝離剤組成物のpH		2.1	2.7	3.5	13.9	13.4	13.5
評価	剝離率 (%)		95	85	85	35	15	15
	腐食率 (%)		65	70	45	80	60	70

[0057] Each remover constituent obtained in the examples 1-20 from the result of tables 1-3 has a high rate of exfoliation, and the remover constituent obtained in the examples 1-6 of a comparison shows [ of a corrosion rate ] that it is [ a thing ] low.

[0058] Moreover, except being only direct pure water and having rinsed the obtained silicon wafer using the remover constituent obtained in the example 1, when the rate of exfoliation and corrosion rate as well as an example 1 were evaluated, the rate of exfoliation obtained the result with a as good corrosion rate as 0% 100%.

[0059] Moreover, except having made temperature in the case of exfoliation into 25 degrees C, and time amount 5 minutes using the remover constituent obtained in the example 13, when the rate of exfoliation and corrosion rate as well as an example 1 were evaluated, the rate of exfoliation obtained the result with a as good corrosion rate as 0% 100%.

[0060]

[Effect of the Invention] The remover constituent for resists of this invention can exfoliate in a short time easily [ the resist which deteriorated in response to high energy processing ], and, moreover, can control the corrosion to wiring materials, such as aluminum and a tungsten. Consequently, it can contribute to productivity drives and upgrading, such as a semiconductor device and LCD, greatly.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-51429

(P2001-51429A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

G 0 3 F 7/42

G 0 3 F 7/42

2 H 0 9 6

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-223002

(22) 出願日 平成11年8月5日 (1999.8.5)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 代田 真美

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72) 発明者 極原 栄二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離剤組成物

(57) 【要約】

【課題】レジスト剥離性に優れ、半導体素子やLCD上の金属配線や金属薄膜等の各種部材に対する腐食防止効果に優れた剥離剤組成物及びレジスト剥離方法を提供すること。

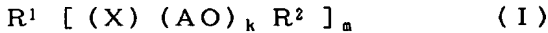
【解決手段】(a) 酸及び／又はその塩と、(b) 水と、(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤を含有し、pHが8未満であるレジスト用剥離剤組成物、並びに該レジスト用剥離剤組成物を使用するレジスト剥離方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸及び／又はその塩と、(b) 水と、(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤を含有し、pHが8未満であるレジスト用剥離剤組成物。

【請求項2】 (c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤が、アミン及びその誘導体、アミノポリカルボン酸並びにアミノ酸からなる群より選ばれた1種以上である請求項1記載のレジスト用剥離剤組成物。

【請求項3】 さらに、式(I)：



(式中、 $R^1$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、 $X$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NH-$ 、又は $-N((AO)_n H)-$ 基、 $k$ 及び $n$ は1～20、 $A$ は炭素数2又は3のアルキレン基、 $R^2$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、 $m$ は1～8を示す。)で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール類、エーテル類、カルボニル類、エステル類、フェノール類、含窒素化合物及び含硫黄化合物からなる群より選ばれる1種以上の有機溶剤(d)を含有する、請求項1又は2記載のレジスト用剥離剤組成物。

【請求項4】 (a) 酸及び／又はその塩が有機酸及び／又はその塩である請求項1～3いずれか記載のレジスト用剥離剤組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載のレジスト用剥離剤組成物を使用するレジスト剥離方法。

## 【発明の詳細な説明】

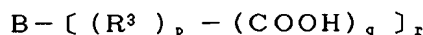
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト用剥離剤組成物(以下、剥離剤組成物という)に関するものであり、さらに詳しくは半導体素子やLCDの技術分野におけるリソグラフィ技術において用いられるレジストを除去するための剥離液組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子やLCD等の製造において、PVD(物理的气相成長)やCVD(化学的气相成長)等により導電性膜や絶縁性膜を形成後、リソグラフィにより薄膜上に所定のレジストパターンを形成し、これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングして除去した後、レジストを完全に除去する工程が採られている。この工程には、剥離剤としてアミン系化合物が多く用いられている。

【0003】しかし、アミン系剥離剤を配合した剥離剤では、アミン系化合物又は水の含有量が多くなると、剥離剤のpHが高くなり、基板上的アルミニウム・タングステンといった金属配線や金属薄膜等に対して腐食が起りやすくなり、金属表面が変色又は溶解したりすると



(式中、 $R^3$  は水素原子、炭素数1～40の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 $R^3$  の炭化水素基は1～5個の酸素原子

いった欠点があった。

【0004】これらの欠点を解決する剥離剤として、アミン系化合物にカルボキシル基含有有機化合物を加えた剥離液組成物(特開平7-219240号公報)、有機酸・ベンジルアルコール類・75～99重量%の水を必須成分とする剥離液組成物(特開平4-361265号公報)等が提案されているが、いずれも腐食防止効果が不十分である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、レジスト剥離性に優れ、半導体素子やLCD上の金属配線や金属薄膜等の各種部材に対する腐食防止効果に優れた剥離剤組成物及びレジスト剥離方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 酸及び／又はその塩と、(b) 水と、(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤を含有し、pHが8未満であるレジスト用剥離剤組成物、及びそれを用いたレジスト剥離方法に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用される酸としては、オキソ酸、水素酸、ペルオキソ酸等の無機酸；カルボン酸、チオカルボン酸、過酸、メルカプタン、スルホン酸、ホスファチジン酸、ジチオカルボン酸、スルフィン酸、スルフェン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、炭酸エステル、硫酸エステル、リン酸エステル、ホウ酸エステル等の有機酸が挙げられる。

【0008】無機酸の具体例としては、ホウ酸、ヨウ素酸、硝酸、リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、硫酸、次亜臭素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、亜硝酸、次亜リン酸、亜リン酸、亜硫酸等のオキソ酸；臭化水素酸、塩酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸、硫化水素酸等の水素酸；ペルオキソ硝酸、ペルオキソリン酸、ペルオキソニリン酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキソ二硫酸等のペルオキソ酸等が挙げられる。

【0009】また、有機酸の中では、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、カルボン酸が好ましい。カルボン酸としては、直鎖飽和モノカルボン酸、直鎖不飽和モノカルボン酸、分岐鎖飽和モノカルボン酸、分岐鎖不飽和モノカルボン酸、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、芳香環を有するカルボン酸、脂環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【0010】カルボン酸としては、式(II)：



又は硫黄原子を有していてもよく、 $R^3$  の炭素原子に結合している水素原子は $-OH$ 基又は $-SH$ 基で置換されていてもよく、 $q$ 個の $-COOH$ 基は $R^3$ の同一炭素原

子に1個又は複数個結合していてもよく、pは0又は1、qは1～40の整数、rは1～3の整数、Bは存在しないか又は-O-基、-C-O-基若しくは-S-基を示す。)で表されるカルボン酸が好ましい。

【0011】式(II)において、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、 $R^3$ は水素原子、炭素数1～18の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～18の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～18の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数6～18の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基が好ましい。さらには、 $R^3$ は炭素数1～12の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～12の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～12の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～12の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～12の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数6～12の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基がより好ましい。特に、 $R^3$ は炭素数1～6の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～6の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～6の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～6の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～6の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数6～8の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基が最も好ましい。また、 $R^3$ の炭化水素基に酸素原子又は硫黄原子を有する場合、それぞれ1～2個がより好ましい。

【0012】また、式(II)において、qはレジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、1～18の整数が好ましく、1～12の整数がより好ましく、1～6の整数がさらに好ましく、1～2の整数が特に好ましい。

【0013】好ましいカルボン酸の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数が1～18の直鎖飽和モノカルボン酸；アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、4-ペンテン酸、6-ヘプテン酸、2-オクテン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸等の直鎖不飽和モノカルボン酸；イソ酪酸、イソバレリン酸、ヒバリン酸、2-メチル酪酸、2-メチルバレリン酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、tert-ブチル酪酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、2, 4-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、2-エチル-2, 3, 3-トリメチル酪酸、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2-ジイソプロピルプロピオン酸等の分岐鎖飽和モノカルボン酸；メタクリル酸、チグリン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、2, 2-ジメチル-4-ペンテン酸、2-エチル-2-ヘキセン酸、シトロネリル酸等の分岐鎖不飽和モノカルボン酸；シュウ

酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、セバシン酸、ヘキサデカンジオン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等の飽和多価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、cis-アコニット酸、trans-アコニット酸等の不飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸；安息香酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフトエ酸等の芳香環を有するカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサン酪酸、シクロペンタンカルボン酸等の脂環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【0014】これらの中で、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数が1～6の直鎖飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸がより好ましい。特に、蟻酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸及びクエン酸が好ましい。

【0015】前記カルボン酸の分子量は、特に限定されないが、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、46～400が好ましく、より好ましくは46～200である。

【0016】かかる酸の塩としては、酸と塩基性有機化合物又は塩基性無機化合物との塩等が挙げられる。塩基性有機化合物としては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、イミン、アルカノールアミン、アミド、塩基性の複素環式化合物及び水酸化第四級アンモニウム等が挙げられる。塩基性無機化合物としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中では、金属イオンの混入を避ける観点から、酸のアンモニウム塩及び酸と塩基性有機化合物との塩が好ましい。酸の塩は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0017】また、前記酸及び／又はその塩は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0018】かかる(a)酸及び／又はその塩の剥離剤組成物における含有量は、優れたレジスト剥離性を得る観点から、0.01～90重量%が好ましく、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、0.05～70重量%がより好ましく、0.1～50重量%が特に好ましい。

【0019】本発明において用いられる(b)水は、剥離剤組成物が半導体素子やLCDの製造分野で使用されることを考慮して、イオン交換水、純水や超純水等のイ



オン性物質やパーティクル等を極力低減させたものが好ましい。

【0020】(b) 水の剥離剤組成物中における含有量は、レジスト剥離性を向上させる観点から2~74重量%が好ましい。本発明において、かかる範囲に水の含有量を調節することにより、優れたレジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止効果を有する剥離剤組成物を得ることができる。また、水の含有量は、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、より好ましくは5~70重量%、さらに好ましくは10~60重量%、特に好ましくは15~50重量%である。

【0021】(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤は、分子中に1~3級のアミノ基及び/又は4級アンモニウム塩を含み、分子量が40~3000の化合物を指す。キレート剤とは、水溶性の金属キレートを生成するような金属封鎖剤をいい、具体的には、金属イオンと配位結合して該金属イオンを包み込む多座配位子をいう。なお、金属イオンに配位結合する能力をもった電子供与体を配位子と呼び、配位子1分子に電子供与基を2、3、4個持つものをそれぞれ2座、3座、4座配位子といい、2座配位子以上を総称して、多座配位子という。

(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤の例としては、「金属キレート(III)」(上野景平、阪口武一編集、南江堂発行、昭和42年第1版)の「安定度定数表」15~55頁に記載のアミン及びその誘導体、アミノポリカルボン酸並びにアミノ酸からなる群より選ばれた1種以上が挙げられる。

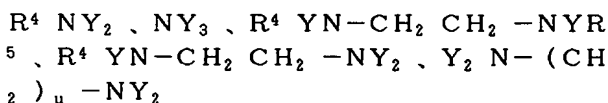
【0022】アミン及びその誘導体としては、式：

$$R^4 R^5 NR^6$$

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  の炭化水素基は1~5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  の炭素原子に結合している水素原子は-OH基、-NH<sub>2</sub> 基又は-SH<sub>2</sub> 基で置換されていてもよい。)で表される化合物が挙げられる。

【0023】その具体例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン等が挙げられる。

【0024】アミノポリカルボン酸としては、式：



(式中、 $R^4$  及び  $R^5$  は前記と同じ、Yは-CH<sub>2</sub> COOH又は-CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub> COOHを示す。uは1~10の整数を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0025】その具体例としては、 $R^4 NY_2$  型である

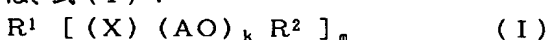
イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸； $NY_3$  型であるニトリロトリ酢酸； $R^4 YN-CH_2 CH_2 -NYR^5$  型であるN, N'-エチレンジアミンジ酢酸； $R^4 YN-CH_2 CH_2 -NY_2$  型であるN'-ヒドロキシエチル-N, N, N'-トリ酢酸； $Y_2 N-(CH_2)_u -NY_2$  型であるエチレンジアミンテトラ酢酸が挙げられる。中でも、金属材料に対する腐食防止の観点から、N, N'-エチレンジアミンジ酢酸、N'-ヒドロキシエチル-N, N, N'-トリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸が好ましい。

【0026】アミノ酸は、分子内にカルボキシル基(COOH)とアミノ基(NH<sub>2</sub>)を有していればよい。その具体例としては、グリシン、アラニン、β-アラニン、ザルコシン、アスパラギン酸、アスパラギン、リシン、セリン等が挙げられ、中でも、金属材料に対する腐食防止の観点から、グリシン、アラニン及びリシンが好ましい。

【0027】これらの中でも、レジスト剥離性と金属材料に対する腐食防止性を両立させるという観点から、アミノポリカルボン酸及びアミノ酸が好ましい。

【0028】かかる(c)分子中に窒素原子を有する化合物の剥離剤組成物中における含有量は、0.01~20重量%が好ましく、0.05~10重量%がより好ましく、0.1~5重量%が更に好ましい。該含有量は、金属材料に対する腐食防止の観点から、0.01重量%以上が好ましく、また、剥離性の観点から、20重量%以下であることが好ましい。

【0029】本発明に使用される(d)有機溶剤としては、式(I)：



(式中、 $R^1$  は水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基、Xは-O-、-COO-、-NH-、又は-N

-(AO)<sub>n</sub>H)-基、k及びnは1~20、Aは炭素数2又は3のアルキレン基、 $R^2$  は水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基、mは1~8を示す。)で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール類、エーテル類、カルボニル類、エステル類、フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。(d)有機溶剤の具体例は、新版溶剤ポケットブック(株)オーム社、平成6年6月10日発行)のデータ編331~761頁に記載の化合物が挙げられる。

【0030】式(I)において、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基が好ましく、 $R^2$  は水素原子又は炭素数1~4の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1又は2の炭化水素基がより好ましく、mは1~3が好ましく、1又は2がさらに好ましい。

【0031】式(I)で表されるアルキレンオキサイド化合物の具体例としては、エチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベン

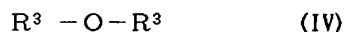
ジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等；それらに対応するジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル等；テトラエチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等；それらに対応するペンタエチレングリコールアルキルエーテル、ヘキサエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ジプロピレングリコールアルキルエーテル、トリプロピレングリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

【0032】本発明で使用されるアルコール類としては、式(III)：



(式中、 $R^3$  及び  $m$  は前記式(II)、式(I)の定義とそれぞれ同じ。)で表される化合物が挙げられる。

【0033】エーテル類としては、式(IV)：



(式中、 $R^3$  は前記式(II)の定義と同じ。)で表される化合物が挙げられる。

【0034】カルボニル類としては、式(V)：

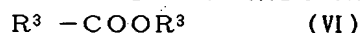
【0035】

【化1】



【0036】(式中、 $R^3$  は前記式(II)の定義と同じ。)で表される化合物が挙げられる。

【0037】エステル類としては、式(VI)：

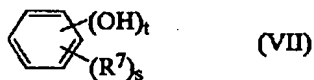


(式中、 $R^3$  は前記式(II)の定義と同じ。)で表される化合物が挙げられる。

【0038】フェノール類は式(VII)：

【0039】

【化2】



【0040】(式中、 $R^7$  は炭素数1～9の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 $R^7$  の炭化水素基は1～5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 $R^7$  の炭素原子に結合している水素原子は—OH基、—NH<sub>2</sub>基、—SH基又は—NO<sub>2</sub>基で置換されていてもよい。 $s$ は0～5、 $t$ は1～3を示す。)で表される化合物を指す。

【0041】含窒素化合物は、分子量200以下の窒素

原子を含んでいる化合物であれば特に限定はない。含硫黄化合物は分子量200以下の硫黄原子を含んでいる化合物であれば特に限定はない。

【0042】(d)有機溶剤は、浸透性の観点から、式(I)で表されるアルキレンオキサイド化合物であるジエチレングリコールモノブチルエーテル及びジエチレングリコールモノヘキシルエーテル；アルコール類であるプロパノール、ブタノール及びペンタノール；エーテル類であるトリオキサン及びメチラール；カルボニル類であるアクロレイン及びメチルエチルケトン；エステル類であるアセト酢酸ニトリル及びギ酸エチル；フェノール類であるベンジルフェノール；含窒素化合物であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びジメチルイミダゾリジノン；含硫黄化合物であるジメチルスルホキシド及びスルホランが好ましい。これらの(d)有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0043】また、(d)有機溶剤の融点は、レジスト剥離性確保及び作業性の観点から、60℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、10℃以下がさらに好ましい。

【0044】(d)有機溶剤は、レジストへの酸及び/又はその塩若しくは水の浸透を促進し、その結果としてレジスト剥離性を向上させる観点から、25℃の水に0.5重量%以上溶解するものが好ましく、4重量%以上溶解するものがより好ましく、7重量%以上溶解するものが更に好ましい。

【0045】(d)有機溶剤の剥離剤組成物中における含有量は、優れたレジスト剥離性及び高い浸透力を得る観点から、0.5～90重量%が好ましく、5～80重量%がより好ましく、10～50重量%がさらに好ましい。

【0046】以上の3成分を含有する本発明の剥離剤組成物のpHは、8未満であることが必要とされる。本発明においては、剥離剤組成物のpHが8未満であることにも一つの大きな特徴があり、pHを8未満に調節することにより、レジスト剥離性が十分で、しかも金属材料に対する腐食が抑制でき、その結果、半導体素子の生産性向上や品質向上に寄与できるという優れた効果が発現される。従って、剥離剤組成物が、前記(a)～(c)成分又はさらに(d)成分を含有していても、そのpHが8以上では、優れたレジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止性は得られない。該pHは、好ましくは8未満、より好ましくは0.1～7、さらに好ましくは0.3～5、特に好ましくは0.5～3である。

【0047】また、任意成分として、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等の界面活性剤を適宜配合することができる。

【0048】本発明の剥離剤組成物は、半導体素子やLCD等の無機部材等の部材上に付着したレジストを、そ

これらの部材を損することなくレジストを容易に剥離し得るものであるため、半導体素子やLCD等を製造工程におけるレジストの剥離等に好適に使用し得るものである。

【0049】本発明の剥離剤組成物を用いて基板上のレジストを除去するレジストの剥離方法としては、例えば、処理すべきウエハを1枚づつ又は複数枚をまとめて治具にセットし、本発明の剥離剤組成物中に浸漬し、治具を揺動したり剥離液に超音波や噴流等の機械力を与えながら剥離処理する方法や、処理すべきウエハ上に本発明の剥離剤組成物を噴射あるいはスプレーして剥離処理する方法が好適に挙げられる。その際の剥離組成物の温度は、作業性の観点から10℃～100℃が好ましく、15～70℃であることがより好ましい。尚、これら剥離工程後、ウエハ上に残留する剥離剤組成物は、水又はイソプロピルアルコール等の溶剤等によりリンスし除去されることが好ましい。

【0050】

【実施例】実施例1～20及び比較例1～6

スパッタリング法によりシリコンウエハ上に厚さ約0.5μmのアルミニウム-シリカー銅〔98.5:1.0:0.5(重量比)〕の合金膜を形成し、次いで、それら金属膜上にスピナーを用いナフトキノンジアジド系i線用ポジ型フォトレジストを塗布した。次にホットプレートを用いて、このウエハを110℃で90秒間ブリベークして1.5μmの膜厚を有するフォトレジスト膜を形成した。

【0051】このフォトレジスト膜を、縮小投影露光装置のフォトマスクを介して露光した。この後、現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシ

ド水溶液)を用いて一定時間パドル現像を行った。現像後のフォトレジスト膜を純水で30秒間すすいだ後、窒素気流下で乾燥した。次に140℃、20分間ポストベーク処理を施し、このレジストパターンをマスクとし開口部の金属層を塩素系ガスでドライエッチングして金属配線を形成させ、同時に残留するレジストを変質硬化させた。次いで残留するレジストの約7割をドライエッチングにより除去し、変質硬化の進んだレジストを作成した。このシリコンウエハを、剥離試験に用いた。

【0052】表1～3に示す組成を有する実施例1～20及び比較例1～6で得られた剥離剤組成物をそれぞれ60℃に加温しておき、それに前記シリコンウエハを20分間浸漬した後取り出して、イソプロピルアルコールですすいだ後、純水で再度すすいだ。乾燥後に走査型電子顕微鏡で約1万倍に拡大して、形成された2μm×2μmのレジストパターンを100箇所を観察し、そのレジストの剥離性及びアルミニウム-シリカー銅の合金配線の腐食状態をそれぞれ剥離率及び腐食率で評価した。その結果を、表1～3に示す。なお、剥離率と腐食率は、以下の式で求めた。

剥離率=(レジストが99%以上(面積)剥離したレジストパターンの個数/100)×100

腐食率=(しみ又は孔食が認められたレジストパターンの個数/100)×100

【0053】また、表1～3中、水への溶解性の「∞」は水と有機溶剤が自由に混合できることを示し、実施例9及び10で用いた有機溶剤の物性は2種類の混合溶剤の物性を示す。

【0054】

【表1】

			実施例番号									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
剝離剤組成物の組成 (重量%)	(a) 酸	酢酸	30			30						10
		シュウ酸						3				
		アロン酸		10			10					
		乳酸							0.5			1
		酒石酸								60		
		安息香酸									10	
		リシン			25							
	(b) 水	67	89	74	30	65	40	50	35	30	3	
	(c) キレート剤	3-メルカプトアミン						3				
		ヒドロキシカルミニ酢酸	3			3						
		ミノ酢酸		1			1					
		N-ヒドロキシカル-N,N'-トリ酢酸							1			1
		エチレンジアミン酢酸								0.5		
		グリシン			1							
		アロニン									1	
	(d) 有機溶剤	ジメチルホルムアミド				37						30
		N-メチル-2-ピロリドン					24					
		ジメチルホルムアミド							48.5			
		エチレンジアミン酢酸モノベンジルエーテル						54		4.5	30	55
		エチレンジアミン酢酸モノベンジルエーテル									29	
(d) の物性	融点	—	—	—	<0	<0	<0	18	<0	<0	<0	
	水への溶解性 (重量%)	—	—	—	∞	∞	∞	∞	∞	10	∞	
剝離剤組成物のpH			1.9	1.5	0.7	2.0	1.6	3.5	3.5	0.3	3.2	2.2
評価	剝離率 (%)		95	95	90	100	100	87	85	100	92	87
	腐食率 (%)		2	10	4	0	7	0	0	3	0	0

			実施例番号									
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
剥離剤組成物の組成(重量%)	(a) 酸又はその塩	シュウ酸			3	3	3	3	3	3		
		酒石酸									60	60
		シュウ酸アモニウム	1									
		アミノリジンカルボン酸		1								
	(b) 水		50	50	40	40	40	40	40	40	35	35
	(c) キレート剤	ヒドロキシカルミン酸			0.5							
		イミノ酢酸				1						
		N-ヒドロキシカルミン-N,N'-トリ酢酸					1				1	
		エチレンジアミン四酢酸						0.3				
		グリシン							1			
		アラニン								3		1
	(d) 有機溶剤	N-メチル-2-ピロリドン	49									
		ジメチルホルムアミド		49								
		エチレンジアミン四酢酸-N,N'-ジメチル			53.5	56	56	56.7	56	54	4	4
物性	(d) の融点	<0	18	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
	水への溶解性(重量%)	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	
剥離剤組成物のpH			6.5	1.9	1.4	1.7	1.5	1.4	2.0	2.2	0.5	0.8
評価	剥離率(%)		85	93	100	100	100	100	100	95	100	100
	腐食率(%)		0	0	4	0	0	0	0	0	0	0

【0056】

【表3】

			比較例番号					
			1	2	3	4	5	6
剥離剤組成物の組成（重量％）	(a) 酸	79% 酸				3		3
		酢酸	10		0.5			
		乳酸		1.5			2	
	(b) 水		90	80	94.5	5		
	(c) キレート剤	モノエタノールアミン					98	70
		エチレンジアミン/エタノール				89		
	(d) 有機溶剤	ジメチルホルムアミド						27
		エチレンジアミン四酢酸-N,N'-ジメチル		18.5				
		ベンジルアルコール			5			
	その他	ベンゾトリアゾール				1		
		ピロリドン				2		
剥離剤組成物のpH			2.1	2.7	3.5	13.9	13.4	13.5
評価	剥離率（％）		95	85	85	35	15	15
	腐食率（％）		65	70	45	80	60	70

【0057】表1～3の結果より、実施例1～20で得

られた剥離剤組成物は、いずれも剥離率が高く、かつ比

較例1～6で得られた剥離剤組成物より、腐食率の低いものであることがわかる。

【0058】また、実施例1で得られた剥離剤組成物を用い、得られたシリコンウエハを直接純水のみですすいだ以外は実施例1と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価したところ、剥離率は100%、腐食率は0%と良好な結果を得た。

【0059】また、実施例13で得られた剥離剤組成物を用い、剥離の際の温度を25℃、時間5分とした以外は、実施例1と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価

したところ、剥離率は100%、腐食率は0%と良好な結果を得た。

【0060】

【発明の効果】本発明のレジスト用剥離剤組成物は、高エネルギー処理を受けて変質したレジストでも容易にかつ短時間で剥離することができ、しかもアルミニウムやタングステン等の配線材料に対する腐食が抑制できる。その結果、半導体素子やLCD等の生産性向上や品質向上に大きく寄与できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 北澤 宏造  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72)発明者 名越 英二  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA26 LA03  
5F046 MA02